

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 247 837 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.10.2002 Patentblatt 2002/41

(51) Int. Cl. 7: C08L 61/20, C08L 61/28,
C08G 12/32

(21) Anmeldenummer: 02007449.8

(22) Anmeldetag: 30.03.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.04.2001 DE 10117544

(71) Anmelder: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz (AT)

(72) Erfinder:
• Rätzsch, Manfred, Prof. Dr.
4062 Wilhering (AT)
• Pfeiffer, Steffen, Dr.
4030 Linz (AT)
• Arnold, Manfred, Prof. Dr.
06667 Leissling (DE)

(74) Vertreter: Schinke, Herbert, Dr. Dr.,
Patentanwaltskanzlei
Postfach 11 11
06234 Leuna (DE)

(54) **Modifizierte Aminoplaste für Halbzeuge und Formstoffe verbesserter Elastizität**

(57) Modifizierte Aminoplaste bestehen aus 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten und 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren, wobei die thermoplastischen Polymere in die Aminoplastvorkondensate feindispers als Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5 bis 500 µm eingelagert sind oder ein homogenes Blend mit den Aminoplastvorkondensaten bilden.

Die Herstellung der modifizierten Aminoplaste erfolgt durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere bzw. Umsetzung von Polyethe-

racrylaten, Polyurethanacrylaten, Polysiloxanacrylaten und/oder Polyestern in Gegenwart von Aminoplastvorkondensaten in flüssiger Phase, in fester Phase oder in der Schmelze.

Die modifizierten Aminoplaste sind zur Herstellung von Pressteilen, Spritzgussteilen, Profilen, Mikrokapselfasern, geschlossenzelligen oder offenzelligen Schaumstoffen, Beschichtungen, Laminaten, Schichtpressstoffen oder imprägnierten flächigen Trägermaterialien geeignet.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft modifizierte Aminoplaste, die zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität geeignet sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Halbzeuge und Formstoffe aus Aminoplasten wie Melaminharzen, Hamstoffharzen oder Cyanamidharzen besitzen eine hohe Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4. Auflage, Vol. A2, 115-141). Von Nachteil ist jedoch die geringe Elastizität, d.h. die geringe Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit sowie die zu geringe Resistenz gegenüber Rissbildung bei der thermischen Nachverformung der Halbzeuge und Formstoffe.

[0003] Bekannte Verfahren zur Herstellung von Aminoplasten für Halbzeuge und Formstoffe verbesserter Elastizität sind die Einarbeitung von Polyacrylaten [JP 11 209 664, C.A.131:145791] oder Elastomeren [JP 61 042 558; C.A.105:44119] in Melamin-Formaldehyd-Harze oder von Acrylnitril-Butadien-Kautschuken in Hamstoff-Formaldehyd-Harze [Suspene, L., Polym. Mater. Sci. Eng. 63(1990), 572].

[0004] Bei der Einarbeitung hochmolekularer Thermoplaste oder Elaste in Aminoplaste ist eine günstige Verteilung der Mischungskomponenten nur schwierig zu erreichen, so dass die Verbesserung der Elastizität von Halbzeugen und Formstoffen aus Aminoplasten begrenzt oder mit einem deutlichem Abfall der Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit verbunden ist.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind modifizierte Aminoplaste zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen, die eine verbesserte Elastizität, d.h. eine verbesserte Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit sowie bei der thermischen Nachverformung der Produkte eine verbesserte Resistenz gegenüber Rissbildung besitzen, ohne dass ein deutlichem Abfall der Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit erfolgt.

[0006] Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch modifizierte Aminoplaste aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und

B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus

B1) Monomeren vom Typ C_8-C_{20} -Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C_4-C_{21} -Acrylsäureester, C_5-C_{22} -Methacrylsäureester, Amino- C_1-C_8 -alkyl(meth)acrylate, Hydroxy- C_1-C_8 -alkyl(meth)acrylate, C_4-C_{10} -Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C_4-C_{20} -Dicarbonsäureanhydride, C_3-C_{20} -Vinylester, C_3-C_{20} -Vinylether, C_4-C_{10} -Diene, C_5-C_{14} -Vinylsilane, C_6-C_{15} -Acry-

latsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2×10^4 bis 5×10^7 , und/oder B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,

gelöst, wobei die thermoplastischen Polymere in die Aminoplastvorkondensate feindispers als Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5 bis 500 μm eingelagert sind oder ein homogenes Blend mit den Aminoplastvorkondensaten bilden.

[0007] Bevorzugt bestehen die modifizierten Aminoplaste aus 75 bis 90 Masse% Aminoplastvorkondensaten und 25 bis 10 Masse% thermoplastischen Polymeren, wobei die thermoplastischen Polymere gegebenenfalls partiell mit den Aminoplastvorkondensaten chemisch verknüpft sind.

[0008] Als Melaminharze werden Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C_1-C_{10} -Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C_1-C_{10} -Aldehyden 1 : 1 bis 1 : 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte mit C_1-C_{10} -Alkoholen bevorzugt, wobei die Melaminderivate insbesondere durch Hydroxy- C_1-C_{10} -alkylgruppen, Hydroxy- C_1-C_4 -alkyl(oxa- C_2-C_4 -alkyl)gruppen und/oder durch Amino- C_1-C_{12} -alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, besonders bevorzugt 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin und/oder 2,4,6-Tris(6-amino-hexylamino)-1,3,5-triazin, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin sind, und die C_1-C_{10} -Aldehyde bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

[0009] Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Hamstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C_1-C_9 -Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

[0010] Beispiele für partielle Veretherungsprodukte von Melaminharzen mit C_1-C_{10} -Alkoholen sind methylierte oder butylierte Melaminharze.

[0011] Beispiele für die in den modifizierten Aminoplasten gegebenenfalls enthaltenen Hamstoffharze sind neben Hamstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.

[0012] Beispiele für die in den modifizierten Aminoplasten gegebenenfalls enthaltenen Sulfonamidharze sind Sulfonamidharze aus p-Toluolsulfonamid und Formaldehyd.

[0013] Beispiele für die in den modifizierten Amino-

plasten gegebenenfalls enthaltenen Guanaminharze sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

[0014] Beispiele für die in den modifizierten Aminoplasten gegebenenfalls enthaltenen Anilinharze sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xylidine enthalten können.

[0015] Beispiele für die C_8 - C_{20} -Vinylaromaten-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren, Vinylbiphenyl.

[0016] Beispiele für die C_4 - C_{21} -Acrylsäureester-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Methacrylat, Benzylacrylat und Stearylacrylat.

[0017] Beispiele für die C_5 - C_{22} -Methacrylsäureester-Monomere, die in der thermoplastischen Polymer-Komponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert. Butylmethacrylat, Benzylmethacrylat und Stearylmethacrylat.

[0018] Beispiele für die Amino- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylat-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoisobutylacrylat und Dimethylaminoethylhexylacrylat.

[0019] Beispiele für die Hydroxy- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylat-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat und Hydroxyethylhexylmethacrylat.

[0020] Beispiele für C_4 - C_{10} -Fluor(meth)acrylate, die in der thermoplastischen Polymer-Komponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind 2-Fluorethylacrylat und N-(p-fluorphenyl)methacrylamid.

[0021] Beispiele für C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydrid-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Allylsuccinsäureanhydrid, Bicycloheptendicarbonsäureanhydrid, Bicyclooctendicarbonsäureanhydrid, Carbomethoxymaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Cyclohexendicarbonsäureanhydrid, Dodecencylbemsteinsäureanhydrid, Glutaconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylbicycloheptendicarbonsäureanhydrid, Methylcyclohexendicarbonsäureanhydrid und Norbornendicarbonsäureanhydrid, bevorzugt werden Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäureanhydrid.

[0022] Beispiele für die C_3 - C_{20} -Vinylester-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente

der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylethylhexanoat und Vinylstearat.

[0023] Beispiele für die C_3 - C_{20} -Vinylether-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Methylvinylether, Isobutylvinylether, Hydroxyethylvinylether, Hydroxybutylvinylether und Stearylvinylether.

[0024] Beispiele für die C_4 - C_{10} -Dien-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Butadien, Isopren und Dimethylbutadien.

[0025] Beispiele für die C_5 - C_{14} -Vinylsilan-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Vinyltriethoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Aminoethyldiethoxyvinylsilan.

[0026] Beispiele für die C_6 - C_{15} -Acrylsilan-Monomere, die in der thermoplastischen Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, Methacryloxypropyltriethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

[0027] Bevorzugt werden als thermoplastische Polymere Ethylacrylat-Hydroxyethylmethacrylat-Copolymere mit einem Molverhältnis Ethylacrylat / Hydroxyethylmethacrylat 80 : 20 bis 95 : 5.

[0028] Beispiele für Polyetheracrylate, die in der Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Acrylsäureester von Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid.

[0029] Beispiele für Polyurethanacrylate, die in der Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Acrylsäure-modifizierte Polyurethane auf Basis Toluylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat und/oder Diphenylmethandiisocyanat als Diisocyanat-Komponenten und Butandiol, Hexandiol, Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid als Diol-komponenten.

[0030] Beispiele für Polysiloxanacrylate, die in der Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Siloxan-Acrylat-Blockcopolymer, die durch Polymerisation von Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure und Hydroxyethylacrylat in Gegenwart Azo-Gruppen enthaltender Polysiloxane hergestellt werden können.

[0031] Beispiele für Polyester, die in der Polymerkomponente der modifizierten Aminoplaste enthalten sein können, sind Polyester auf Basis Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure als Säurekomponenten und Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, Ethylhexandiol, Trimethylolpropan und Neopentylglycol als Polyalkohol-Komponenten.

[0032] Eine partielle Verknüpfung der thermoplastischen Polymere mit den Aminoplastvorkondensaten über chemische Bindungen kann erzielt werden, wenn die Polymere reaktive Gruppen wie Carboxy-, Hydroxy-

oder Epoxygruppen enthalten, die mit den Aminogruppen der Aminoplastvorkondensate koppeln, oder wenn bei der Herstellung der modifizierten Aminoplaste eine radikalische Pfropfung der eingesetzten Monomere auf die Aminoplast-Vorkondensate erfolgt. Hohe Ausbeuten an Verknüpfungen der thermoplastischen Polymere mit den Aminoplastvorkondensaten über chemische Bindungen werden erzielt, wenn bei der Herstellung der modifizierten Aminoplaste als thermisch zerfallende Radikalbildner Peroxide und/oder Hydroperoxide von Melaminderivaten eingesetzt werden.

[0033] Erfindungsgemäss kann die Herstellung der modifizierten Aminoplaste durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart von Aminoplastvorkondensaten nach vier Verfahrensvarianten, d.h. in flüssiger Phase (Einstufen-Flüssigphasenverfahren und Zweistufen-Flüssigphasenverfahren), in fester Phase (Festphasenmodifizierungsverfahren) und in der Schmelze (Schmelzmodifizierungsverfahren) erfolgen.

[0034] Beim Einstufen-Flüssigphasenverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, bei dem die modifizierten Aminoplaste erfindungsgemäss aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und

B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus

B1) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylatsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2 x 10⁴ bis 5 x 10⁷, und/oder
B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1 x 10³ bis 5 x 10⁷,

bestehen, werden in Rührreaktoren zu

a) Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen von Aminoplastvorkondensaten in Wasser oder in Wasser-C₁-C₈-Alkohol-Mischungen 80 : 20 bis 40 : 60 mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 75 Masse%,
b) Monomere vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Ami-

no-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylatsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon, und/oder

c) Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 15 bis 70 Masse% an Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1 x 10³ bis 5 x 10⁷, und

d) thermisch zerfallende Radikalbildner mit Halbwertszeiten von 10 s bis 50 min bei Temperaturen von 50 bis 95°C oder radikalbildende Redoxsysteme,

dosiert, wobei das Verhältnis Aminoplastvorkondensat / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 50 : 50 bis 95 : 5 und das Verhältnis Radikalbildner / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 0,02 : 99,98 bis 5 : 95 beträgt, und die Reaktionsmischung wird bei 10 bis 150°C, einer Verweilzeit von 10 bis 120 min und einem Druck von 1 bis 12 bar umgesetzt, gegebenenfalls zur Abtrennung nicht umgesetzter Monomeranteile einer Entgasung bei 0,1 bis 0,8 bar bei 20 bis 80°C und einer Verweilzeit von 10 bis 50 min unterzogen, und entweder zur Verarbeitung aus Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt oder durch Sprühtrocknung getrocknet.

[0035] Beim Zweistufen-Flüssigphasenverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, wobei die modifizierten Aminoplaste erfindungsgemäss aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und

B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus

B1) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylatsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2 x 10⁴ bis 5 x 10⁷, und/oder
B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyu-

rethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,

bestehen,
werden in der ersten Verfahrensstufe in Rührreaktoren Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen aus

a) multifunktionellen C_1 - C_{30} -Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Hamstoffderivate, Guanidin, Guanidinderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide und/oder Anilin sowie deren Salze,

b) C_1 - C_{10} -Aldehyden,

c) Monomeren vom Typ C_8 - C_{20} -Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C_4 - C_{21} -Acrylsäureester, C_5 - C_{22} -Methacrylsäureester, Amino- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, Hydroxy- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, C_4 - C_{10} -Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydride, C_3 - C_{20} -Vinylester, C_3 - C_{20} -Vinylether, C_4 - C_{10} -Diene, C_5 - C_{14} -Vinylsilane, C_6 - C_{15} -Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon, und/oder

d) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,

in Wasser oder in Wasser- C_1 - C_8 -Alkohol-Mischungen 80 : 20 bis 40 : 60, im schwach alkalischen Medium bei pH 8,2 bis pH 9,5, einer Reaktionstemperatur von 50 bis 95°C, einer Verweilzeit von 20 bis 90 min und bei einem Druck von 1 bis 8 bar umgesetzt, wobei das Verhältnis multifunktionelle C_1 - C_{30} Aminoverbindungen/ C_1 - C_{10} -Aldehyde 1 : 1 bis 1 : 6, das Verhältnis der Summe C_1 - C_{30} Aminoverbindungen + C_1 - C_{10} -Aldehyde / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 50 : 50 bis 95 : 5 und der Gehalt von C_1 - C_{30} Aminoverbindungen + C_1 - C_{10} -Aldehyde im Reaktionsmedium Wasser bzw. Wasser- C_1 - C_8 -Alkohol-Mischungen von 30 bis 75 Masse% beträgt, und nachfolgend werden in der zweiten Verfahrensstufe nach Neutralisation zu den Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen der gebildeten Aminoplastvorkondensate sowie Monomeren und/oder Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester,

e) thermisch zerfallende Radikalbildner mit Halbwertszeiten von 10 s bis 50 min im Temperaturbereich von 50 bis 95°C oder radikalbildende Redoxsysteme,

dosiert, wobei das Verhältnis Radikalbildner/Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester

0,05 : 99,95 bis 5 : 95 beträgt, und die Reaktionsmischung wird bei 10 bis 120°C, einer Verweilzeit von 10 bis 120 min und einem Druck von 1 bis 12 bar umgesetzt, gegebenenfalls zur Abtrennung nicht umgesetzter Monomeranteile einer Entgasung bei 0,1 bis 0,8 bar bei 20 bis 80°C und einer Verweilzeit von 10 bis 50 min unterzogen, und entweder zur Verarbeitung aus Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt oder durch Sprühtrocknung getrocknet.

[0036] Beispiele für geeignete Dispergatoren, die als Schutzkolloide bei den Flüssigphasenverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste eingesetzt werden können, sind Polyvinylalkohol, Polymethacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polymethylvinylether, Polyethylenoxid, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und/oder Carboxymethylcellulose.

[0037] Beispiele für geeignete Redoxsysteme, die bei den Flüssigphasenverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste eingesetzt werden können, sind Kaliumperoxodisulfat/Natriumhydrogensulfat, tert. Butylhydroperoxid/Eisen-II-sulfat und Wasserstoffperoxid/Eisen-II-sulfat.

[0038] Bei den Flüssigphasenverfahren erfolgt die radikalische Initiierung der Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart der Aminoplastvorkondensate bei Einsatz von thermisch zerfallenden Radikalbildnern bevorzugt im Temperaturbereich von 70 bis 85°C und bei Einsatz radikalbildender Redoxsysteme bevorzugt im Temperaturbereich von 15 bis 30°C.

[0039] Bei den Flüssigphasenverfahren kann die radikalische Initiierung der Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart der Aminoplastvorkondensate ebenfalls durch ionisierende Strahlung wie UV-Strahlung, Gammastrahlung oder beschleunigte Elektronen erfolgen.

[0040] Beim Festphasenmodifizierungsverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, bei dem die modifizierten Aminoplaste erfindungsgemäss aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und

B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus Monomeren vom Typ C_8 - C_{20} -Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C_4 - C_{21} -Acrylsäureester, C_5 - C_{22} -Methacrylsäureester, Amino- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, Hydroxy- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, C_4 - C_{10} -Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydride, C_3 - C_{20} -Vinylester, C_3 - C_{20} -Vinylether, C_4 - C_{10} -Diene, C_5 - C_{14} -Vinylsilane, C_6 - C_{15} -Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-

Gewichtsmitteln von 2×10^4 bis 5×10^7 ,

bestehen, werden in kontinuierlichen Mischern in der ersten Prozessstufe

- a) Aminoplastvorkondensat-Festharze, die gegebenenfalls
- b) thermisch zerfallende Radikalbildner mit Halbwertszeiten von 10 s bis 20 min bei Temperaturen von 50 bis 95°C enthalten,

einer Sorption von

- c) Monomeren vom Typ C_8 - C_{20} -Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C_4 - C_{21} -Acrylsäureester, C_5 - C_{22} -Methacrylsäureester, Amino- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, Hydroxy- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, C_4 - C_{10} -Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydride, C_3 - C_{20} -Vinylester, C_3 - C_{20} -Vinylether, C_4 - C_{10} -Diene, C_5 - C_{14} -Vinylsilane, C_6 - C_{15} -Acrylatsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/ oder Vinylpyrrolidon, und
- b) gegebenenfalls thermisch zerfallenden Radikalbildnern mit Halbwertszeiten von 10 s bis 20 min bei Temperaturen von 50 bis 95°C

bei einer Sorptionstemperatur von 20 bis 60°C und einer Verweilzeit von 3 min bis 40 min unterzogen, wobei das Verhältnis Aminoplastvorkondensat/Monomer 50 : 50 bis 95 : 5 und das Verhältnis Radikalbildner/Monomer 0,05 : 99,95 bis 5 : 95 beträgt,

und nachfolgend wird in der zweiten Prozessstufe die Reaktionsmischung, die Aminoplastvorkondensat, Monomer und thermisch zerfallende Radikalbildner enthält, bei 50 bis 120°C, einer Verweilzeit von 5 bis 40 min und einem Druck von 1 bis 12 bar umgesetzt, und gegebenenfalls zur Abtrennung nicht umgesetzter Monomeranteile einer Entgasung bei 0,1 bis 0,8 bar bei 40 bis 120°C und einer Verweilzeit von 5 bis 40 min unterzogen.

[0041] Als kontinuierliche Mischer sind beim Festphasenmodifizierungsverfahren insbesondere kontinuierliche beheizbare Durchflussmischer mit Vakuumentgasung geeignet.

[0042] Beim Schmelzmodifizierungsverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, wobei die modifizierten Aminoplaste erfindungsgemäss aus

- A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Harnstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und
- B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus

B1) Monomeren vom Typ C_8 - C_{20} -Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C_4 - C_{21} -Acrylsäureester, C_5 - C_{22} -Methacrylsäureester, Amino- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, Hydroxy- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, C_4 - C_{10} -Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydride, C_3 - C_{20} -Vinylester, C_3 - C_{20} -Vinylether, C_4 - C_{10} -Diene, C_5 - C_{14} -Vinylsilane, C_6 - C_{15} -Acrylatsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2×10^4 bis 5×10^7 , und/oder B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,

bestehen, werden in kontinuierlichen Knetern Mischungen aus

- a) Aminoplastvorkondensat-Festharzen,
- b) Monomeren vom Typ C_8 - C_{20} -Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C_4 - C_{21} -Acrylsäureester, C_5 - C_{22} -Methacrylsäureester, Amino- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, Hydroxy- C_1 - C_8 -alkyl(meth)acrylate, C_4 - C_{10} -Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydride, C_3 - C_{20} -Vinylester, C_3 - C_{20} -Vinylether, C_4 - C_{10} -Diene, C_5 - C_{14} -Vinylsilane, C_6 - C_{15} -Acrylatsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon, und/oder
- c) Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 15 bis 70 Masse% an Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,
- d) thermisch zerfallende Radikalbildnern mit Halbwertszeiten von 20 s bis 3 min bei Temperaturen von 150 bis 200°C, und
- e) gegebenenfalls 5 bis 30 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Aminoplastvorkondensate, C_2 - C_8 Alkoholen,

in der Schmelze bei Temperaturen von 170 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min geknetet, gegebenenfalls vakuumentgast, ausgetragen und granuliert, oder unter Zusatz von üblichen Härtern durch Formwerkzeuge ausgetragen und zu Halbzeugen bzw. Formstoffen ausgeformt, wobei das Verhältnis Aminoplastvorkondensat / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 50 : 50 bis 95 : 5, und das Verhältnis Radikalbildner/Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 0,05 : 99,95 bis 5 : 95 beträgt.

[0043] Als kontinuierliche Knetern werden beim Schmelzmodifizierungsverfahren Einschnellenoder

Doppelschneckenextruder mit L/D 25 - 40 mit Vakuumentgasung bevorzugt.

[0044] Beispiele für geeignete C₂-C₈ Alkohole, die beim Schmelzmodifizierungsverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste eingesetzt werden können, sind Ethanol und Ethylhexylalkohol.

[0045] Beispiele für übliche latente Härter, die beim Schmelzmodifizierungsverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste bei direkter Ausformung der modifizierten Aminoplaste zu Halbzeugen oder Formstoffen zugesetzt werden können, sind Salze, die bei erhöhter Temperatur Säurekomponenten abspalten, Ester, die bei erhöhter Temperatur unter Freisetzung von Säurekomponenten hydrolysieren, und/oder Thioharnstoff. Geeignete Salze sind Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumperoxodisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat und/oder Ammoniumrhodanid; C₁-C₄-Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, insbesondere Methylammoniumphthalat, Methylammoniummaleinat und/oder das Methylaminsalz der Naphthalinsulfonsäure. Geeignete Ester sind Ester der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Oxalsäure und/oder Phthalsäure, insbesondere Diethylphosphat, Oxalsäuredimethylester und/oder Phthalsäuredimethylester.

[0046] Als thermisch zerfallende Radikalbildner werden bei den erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität bevorzugt Peroxide bzw. Hydroperoxide von Melaminderivaten sowie Acylperoxide, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Peroxycarbonate, Perester, Ketonperoxide, Peroxiketale und/oder Azoverbindungen eingesetzt.

[0047] Bei den Flüssigphasen-Modifizierungsverfahren und dem Festphasen-Modifizierungsverfahren sind als thermisch zerfallende Radikalbildner Peroxide bzw. Hydroperoxide von Melaminderivaten, Acylperoxide, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Peroxycarbonate, Perester, Ketonperoxide, Peroxiketale und/oder Azoverbindungen mit Halbwertszeiten von 10 s bis 20 min bei Temperaturen von 50 bis 95°C geeignet. Halbwertszeiten von Radikalbildnern können aus Tabellenwerken wie Brandrup-Immergut, Polymer Handbook, 3rd Edition, II/1, J. Wiley & Sons, New York 1989, entnommen werden.

[0048] Beispiele für die bei der Herstellung der erfindungsgemässen modifizierten Aminoplaste bei den Flüssigphasenmodifizierungsverfahren und beim Festphasenmodifizierungsverfahren als thermisch zerfallende Radikalbildner geeigneten Hydroperoxide bzw. Peroxide von Melaminderivaten sind Peroxymethylmelamin, Bis(peroxymethyl)melamin, tert.-Butylperoxymethylmelamin oder Bis (tert. butylperoxymethyl)melamin.

[0049] Hydroperoxide bzw. Peroxide von Melaminderivaten können durch Umsetzung von Methylolmelaminen oder den Methyl- bzw. Ethylethern von Methylolmelaminen mit Wasserstoffperoxid bzw. Alkylhydroperoxiden hergestellt werden.

[0050] Beispiele für die bei der Herstellung der erfindungsgemässen modifizierten Aminoplaste bei den Flüssigphasenmodifizierungsverfahren und beim Festphasenmodifizierungsverfahren geeigneten Acylperoxide sind Acetylbenzoylperoxid, Benzoylperoxid, 4-Chlorbenzoylperoxid, Dinitrobenzoylperoxid, 3-Methoxybenzoylperoxid und Methylbenzoylperoxid.

[0051] Beispiele für die bei der Herstellung der erfindungsgemässen modifizierten Aminoplaste bei den Flüssigphasenmodifizierungsverfahren und beim Festphasenmodifizierungsverfahren geeigneten Alkylperoxide sind Allyl-tert.-butylperoxid, 2,2-Bis-(tert.-butylperoxybutan), 1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Diisopropylaminomethyl-tert.-amylperoxid, Dimethylaminomethyl-tert.-amylperoxid, Diethylaminomethyl-tert.-butylperoxid, Dimethylaminomethyl-tert.-butylperoxid, 1,1-Di-(tert.-amylperoxy)cyclohexan, tert.-Amylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, tert.-Butylperoxid und 1-Hydroxybutyl-n-butylperoxid.

[0052] Beispiele für die bei der Herstellung der erfindungsgemässen modifizierten Aminoplaste bei den Flüssigphasenmodifizierungsverfahren und beim Festphasenmodifizierungsverfahren geeigneten Hydroperoxide sind Decalinhydroperoxid und Tetralinhydroperoxid.

[0053] Beispiele für die bei der Herstellung der erfindungsgemässen modifizierten Aminoplaste bei den Flüssigphasenmodifizierungsverfahren und beim Festphasenmodifizierungsverfahren geeigneten Perester und Peroxycarbonate sind Butylperacetat, Cumylperacetat, Cumylperpropionat, Cyclohexylperacetat, Di-tert.-butylperadipat, Di-tert.-butylperazelat, Di-tert.-butylperglutarat, Di-tert.-butylperphthalat, Di-tert.-butylpersebazat, 4-Nitrocumylperpropionat, 1-Phenylethylperbenzoat, Phenylethylnitroperbenzoat, tert.-Butylbicyclo(2,2,1)heptanpercarboxylat, tert.-Butyl-4-carbomethoxyperbutyrat, tert.-Butylcyclobutanpercarboxylat, tert.-Butylcyclohexylperoxycarboxylat, tert.-Butylcyclopentylpercarboxylat, tert.-Butylcyclopropanpercarboxylat, tert.-Butyldimethylpercinamat, tert.-Butyl-2-(2,2-diphenylvinyl)perbenzoat, tert.-Butyl-4-methoxyperbenzoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylcarboxycyclohexan, tert.-Butylpermaphthoat, tert.-Butylperoxiisopropylcarbonat, tert.-Butylpertoluat, tert.-Butyl-1-phenylcyclopropylpercarboxylat, tert.-Butyl-2-propylperpenten-2-olat, tert.-Butyl-1-methylcyclopropylpercarboxylat, tert.-Butyl-4-nitrophenylperacetat, tert.-Butylnitrophenylperoxycarbamat, tert.-Butyl-N-succinimidopercarboxylat, tert.-Butylpercrotonat, tert.-Butylpermaleinsäure, tert.-Butylpermethacrylat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacrylat und tert.-Butylperpropionat.

[0054] Beispiele für die bei der Herstellung der erfindungsgemässen modifizierten Aminoplaste bei den Flüssigphasenmodifizierungsverfahren und beim Festphasenmodifizierungsverfahren geeigneten Azoverbindungen sind Azodiisobutyronitril und Azo-bis-(dimethylvaleronitril).

[0055] Beim Schmelzmodifizierungsverfahren sind als thermisch zerfallende Radikalbildner Peroxide bzw. Hydroperoxide von Melaminderivaten sowie Peroxide und/oder Perester mit Halbwertszeiten von 20 s bis 3 min bei Temperaturen von 160 bis 200°C geeignet.

[0056] Beispiele für geeignete thermisch zerfallende Radikalbildner, die beim Schmelzmodifizierungsverfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste eingesetzt werden können, sind Di-tert.butylperoxid, tert. Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.butylperoxyisopropyl)benzen, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexyne-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.amylperoxy)hexan, 1,3-Bis-(tert.butylperoxyisopropyl)benzen, tert. Butylperoxybenzoat und tert. Butylperoxypivalat.

[0057] Mit besonderem Vorteil werden Gemische dieser Radikalbildner eingesetzt.

[0058] Beispiele für geeignete Emulgatoren, die bei der Herstellung der Emulsionen in den erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste eingesetzt werden können, sind anionische Emulgatoren wie Alkalisalze von Fettsäuren oder C₁₀-C₁₆-Sulfonsäuren, kationische Emulgatoren wie Cetylaminhydrochlorid oder Salze von Fettaminen oder nichtionogene Emulgatoren wie Reaktionsprodukte von langkettigen Alkoholen bzw. alkylierten Phenolen mit Ethylenoxid.

[0059] Eine bevorzugte Variante des Verfahrens zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität besteht darin, dass in den Emulsionen als Emulgatoren 0,05 bis 3 Masse %, bezogen auf die Summe der Masse der Reaktanden, Copolymere aus C₄-C₂₀-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000 eingesetzt werden, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

[0060] Beispiele für die C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydrid-Komponenten in den als Emulgatoren eingesetzten modifizierten Copolymeren aus C₄-C₂₀-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren sind Bicycloheptendicarbonsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Methylbicycloheptendicarbonsäureanhydrid und/oder Norbomendicarbonsäureanhydrid.

[0061] Beispiele für die Komponente ethylenisch un-

gesättigte Monomere in den als Emulgatoren eingesetzten modifizierten Copolymeren aus C₄-C₂₀-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren sind

- 5 - C₂-C₂₀-Olefine wie Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten oder Diisobuten;
- C₈-C₂₀-Vinylaromaten wie Styren, α -Methylstyren oder Isopropenylstyren;
- 10 - C₄-C₂₁-Acrylsäureester wie Methylacrylat, Benzylacrylat oder Stearylacrylat;
- C₅-C₂₂-Methacrylsäureester wie Methylmethacrylat oder n-Butylmethacrylat;
- C₅-C₁₄-Vinylsilane wie Vinyltriethoxysilan oder Vinyltriisopropoxysilan;
- 15 - C₆-C₁₅-Acrylsilane wie Methacryloxypropyltriethoxysilan oder Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan;
- Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate wie Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoisobutylacrylat oder Dimethylaminoethylhexylacrylat;
- 20 - C₃-C₂₀-Vinylether wie Methylvinylether oder Isobutylvinylether;
- Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate wie Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat oder Hydroxyethylhexylmethacrylat.
- 25

[0062] Beispiele für die C₁-C₁₈-Monoalkylamin-Komponenten, die in den als Emulgatoren eingesetzten modifizierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren als Modifizierungskomponente chemisch verknüpft enthaltenen sein können, sind Methylamin, Butylamin und Octylamin.

[0063] Beispiele für die C₆-C₁₈-aromatische Monoamin-Komponenten, die in den als Emulgatoren eingesetzten modifizierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren als Modifizierungskomponente chemisch verknüpft enthaltenen sein können, sind Anilin, Benzylamin und Naphthylamin.

[0064] Beispiele für die C₂-C₁₈-Monoaminoalkohol-Komponenten, die in den als Emulgatoren eingesetzten modifizierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren als Modifizierungskomponente chemisch verknüpft enthaltenen sein können, sind Ethanolamin, Butanolamin und 1-Amino-12-hydroxydodecan.

[0065] Die erfindungsgemässen modifizierten Aminoplaste sind bevorzugt zur Herstellung von Pressteilen, Spritzgussteilen, Profilen, Mikrokapseln, Fasern, geschlossenzelligen oder offenzelligen Schaumstoffen, Beschichtungen, Laminaten, Schichtpresstoffen oder imprägnierten flächigen Trägermaterialien geeignet, insbesondere für die Herstellung von Faserlaminaten oder von imprägniertem Papier.

[0066] Gegenüber Halbzeugen und Formstoffen aus

üblichen Aminoplasten besitzen die Halbzeuge und Formstoffe aus den erfindungsgemässen modifizierten Aminoplasten eine verbesserte Elastizität, d.h. eine verbesserte Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit sowie bei der thermischen Nachverformung der Produkte eine verbesserte Resistenz gegenüber Rissbildung, ohne dass ein deutlichem Abfall der Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit erfolgt.

[0067] Die Rezepturierung der Formmassen zur Herstellung der Pressteile, Spritzgussteile oder Profile aus den erfindungsgemäss modifizierten Aminoplasten kann insbesondere durch Nassimprägnierung oder Trockenimprägnierung erfolgen. Beim Nassimprägnierungsverfahren wird die Lösung bzw. Dispersion des erfindungsgemässen modifizierten Aminoplastvorkondensats in Knetern mit Füllstoffen wie Zellstoff, Holzmehl, Textilschnitzeln, Textilfasern, Papierschnitzeln, Papierfasern, Papierschnitzeln oder Glasfasern und üblichen Zusatzstoffen wie Gleitmitteln, Härtern und Pigmenten homogenisiert und in Trockentrommeln bei Temperaturen unterhalb 80°C getrocknet. Beim Trockenimprägnierungsverfahren werden die modifizierten Aminoplast-Festharz-Pulver bzw. -Granulate mit Füllstoffen wie Holzmehl oder Gesteinsmehl und üblichen Zusatzstoffen wie Härtern, Gleitmitteln und Pigmenten trocken vorgemischt und auf Walzwerken oder kontinuierlichen Knetern homogenisiert. Bevorzugte Verarbeitungstemperaturen liegen bei der Herstellung von Pressteilen bei 140°C bis 180°C und bei der Herstellung von Spritzgussteilen bei 155°C bis 190°C. Die Pressteile, Spritzgussteile oder Profile aus den erfindungsgemässen modifizierten Aminoplasten besitzen eine verbesserte Elastizität, d.h. eine verbesserte Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit.

[0068] Die Herstellung von Mikrokapseln erfolgt durch Eintrag der erfindungsgemäss modifizierten Aminoplastvorkondensate in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von festen oder flüssigen Kapselkernbildnern, die saure Katalysatoren enthält, und nachfolgende Aushärtung und Sprühtrocknung. Der Einsatz der Kapselkernbildner bei der Herstellung der Mikrokapseln wird durch das Anwendungsgebiet der Mikrokapseln bestimmt. Beispiele für feste Kapselkernbildner sind feindisperse Fotochemikalien, Herbizide, Pestizide, Agrochemikalien, Pharmaceutica, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Katalysatoren, Magnetpartikel und Stabilisatoren. Beispiele für flüssige Kapselkernbildner sind Adhesive, Aromastoffe, Parfüme, Tinten und in Wasser dispergierbare Flüssigkeiten wie Öle.

[0069] Bei der Herstellung von Melaminharzfasern als Aminoplasthalbzeuge erfolgt die Faserherstellung aus den hochkonzentrierten wässrigen Lösungen der erfindungsgemäss modifizierten Aminoplast-Vorkondensate (Feststoffgehalt 65 bis 85 Masse%) durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls nachfolgende Rekking, und Härtung. Beim Extrusionsverfahren wird die Spinnlösung durch eine Düse in eine auf 170 bis 320°C

beheizte Atmosphäre (Luft oder Inertgas) gepresst, um die Entfernung der in der Spinnlösung enthaltenen Lösungsmittel und die Härtung der Faser in möglichst kurzer Zeit zu erreichen. Möglich ist ebenfalls die Herstellung von Fäden aus modifizierten Aminoplastvorkondensaten durch Schmelzspinnen. Die Fasern aus den erfindungsgemässen modifizierten Aminoplasten besitzen eine verbesserte Elastizität, d.h. eine verbesserte Dehnung bei hoher Festigkeit.

[0070] Die Herstellung der geschlossenzelligen Schaumstoffe oder geschlossenzelligen geschäumten Profile als Halbzeuge aus den erfindungsgemässen modifizierten Aminoplast-Vorkondensaten erfolgt durch Eintrag der modifizierten Aminoplastvorkondensate in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und/oder Inertgasen, die saure Katalysatoren enthält, Austrag und nachfolgende Aushärtung.

[0071] Die Herstellung von offenzelligen Schaumstoffen aus den modifizierten Aminoplasten erfolgt durch Eintrag der erfindungsgemäss modifizierten Aminoplast-Vorkondensate in eine wässrige Treibmittelemulsion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, die saure Katalysatoren enthält, Erwärmung auf die Siede- bzw. Zersetzungstemperatur des Treibmittels und Austrag entweder in Formen und Aushärtung zu offenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu offenzelligen geschäumten Profilen.

Die geschlossenzelligen bzw. offenzelligen Schaumstoffe aus den erfindungsgemässen modifizierten Aminoplasten besitzen eine verbesserte Elastizität gegenüber Aminoplast-Schaumstoffen aus nichtmodifizierten Aminoplasten.

[0072] Bei der Herstellung von Lackharzbeschichtungen als Aminoplasthalbzeuge werden Mischungen aus den erfindungsgemäss modifizierten Aminoplastvorkondensaten unter Zusatz von Pigmenten, Härtern und gegebenenfalls Füllstoffen, Stabilisatoren, Lösungsmitteln sowie Filmbildnern vom Typ Alkydharze, Epoxidharze und/oder Phenolharze rezepturiert, auf Trägermaterialien wie Holz aufgebracht und bei Temperaturen unterhalb 80°C ausgehärtet oder auf metallische Trägermaterialien aufgebracht und bei Temperaturen bis 180°C ausgehärtet.

[0073] Bei der Herstellung von Laminaten bzw. Schichtpressstoffen als Aminoplasthalbzeuge werden flächige Trägermaterialien aus organischen oder anorganischen Fasern in Form von Bahnen, Geweben, Matten oder Vliesen mit der wässrigen Lösung bzw. Dispersion des erfindungsgemäss modifizierten Aminoplastvorkondensats, gegebenenfalls unter Zusatz von Schichtsilikaten, beispielsweise in Tränkanlagen imprägniert und in Trockenkanälen bei Temperaturen bis 130°C getrocknet und als Laminat ausgehärtet oder nach Schneiden und gegebenenfalls Einbringen von Zwischenlagen, z.B. aus Holz, Papier oder Pappe, in Mehretagenpressen zu Schichtpressstofftafeln ver-

presst. Die verbesserte Elastizität von Laminaten ist für die thermische Nachverarbeitbarkeit der Lamine bzw. Schichtpressstoffe von Bedeutung, bei denen bei geringen Biegeradien während der thermischen Nachverarbeitung eine Rissbildung ausgeschlossen werden muss.

[0074] Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

[0075] In einem 150 Liter - Rührreaktor werden 17 kg eines Melamin-Festharzes (aus Melamin/Formaldehyd 1 : 1,3, Molmasse 920) bei 75°C unter Rühren in 70 l Wasser gelöst, und in den Rührreaktor nach Temperaturerhöhung auf 85°C innerhalb von 2,5 Std.

[0076] 7,5 kg einer Mischung aus 10 Mol Styren, 16 Mol Butylmethacrylat, 12 Mol Ethylmethacrylat, 1 Mol Acrylamid und 1 Mol β -Hydroxyethylmethacrylat, die 0,5 Masse% Dibenzoylperoxid enthält, zugesetzt, der Reaktionsansatz weiterhin 1,5 Std. bei 85°C gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0077] Die IR-Analyse ergibt einen Gehalt des modifizierten Melaminharzes an Styren von 6,9 Masse% und an Acrylaten von 21,2 Masse%. Die GPC-Analyse zeigt eine Molmassenverteilung mit Maxima bei $M_w = 2150$ und $M_w = 115000$. Der mittlere Durchmesser (Rasterelektronenmikroskopie) der im Melaminharz eingelagerten Partikel an Styren-Acrylat-Copolymer beträgt 70 μm .

Beispiel 2

[0078] In einem 150 Liter - Rührreaktor werden 17 kg eines Melamin-Festharzes (aus Melamin/Formaldehyd 1 : 1,3, Molmasse 920) bei 75°C unter Rühren in 70 l Wasser gelöst, und in den Rührreaktor nach Temperaturerhöhung auf 85°C innerhalb von 2 Std. 6 kg einer wässrigen Emulsion eines Polyesters auf Basis Maleinsäureanhydrid, Phthalsäure, Ethylenglycol, Butandiol und Hexandiol (Molverhältnis 0,8 : 1,2 : 0,7 : 0,8 : 0,5, $M_w = 18500$, Feststoffgehalt 45 Masse%), die 0,5 Masse% Bis(peroxymethyl)melamin als thermisch zerfallenden Radikalbildner und 1,2 Masse% eines Ethanolamin-modifizierten Itaconsäureanhydrid-Styren-Vinylbutyrat-Terpolymer (Molverhältnis 1 : 1,5 : 0,6; Molmassen-Gewichtsmittel-Terpolymer rd. 20000, Umsetzungsgrad Anhydridgruppen im Terpolymer 70 Mol%) enthält, zugesetzt, der Reaktionsansatz weiterhin 2 Std. bei 85°C gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0079] Die IR-Analyse ergibt einen Gehalt des modifizierten Melaminharzes an Polyester von 13,7 Masse%. Die GPC-Analyse zeigt eine Molmassenverteilung mit Maxima bei $M_w = 980$ und $M_w = 19800$. Der mittlere Durchmesser (Rasterelektronenmikroskopie) der im Melaminharz eingelagerten Partikel an Polyester beträgt 165 μm .

Beispiel 3

[0080] In einem 150 Liter - Rührreaktor werden 35 kg 30% wässrige Formalinlösung, 8 kg Melamin, 4 kg Benzoguanamin und 2,5 kg Harnstoff und 7,5 kg einer Mischung aus 10 Mol Styren, 16 Mol Butylmethacrylat, 12 Mol Ethylmethacrylat, 1 Mol Acrylamid und 1 Mol β -Hydroxyethylmethacrylat eingetragen, mit Natronlauge auf pH=7,0 eingestellt und bei 80°C unter Rühren innerhalb 65 min kondensiert. Nach Abkühlung auf 45°C wird eine Lösung von 37,5 g Dibenzoylperoxid in 200 ml Aceton zugesetzt, der Reaktionsansatz 3,5 Std. bei 85°C gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0081] Die IR-Analyse ergibt einen Gehalt des modifizierten Aminoplasts an Styren von 6,8 Masse% und an Acrylaten von 21,1 Masse%. Die GPC-Analyse zeigt eine Molmassenverteilung mit Maxima bei $M_w = 3860$ und $M_w = 85000$. Eine Fraktionierung und IR-Analyse der niedermolekularen Aminoplastfraktion ergibt einen Anteil an Styren von 0,45 Masse% und an Acrylaten von 1,5 Masse%. Der mittlere Durchmesser (Rasterelektronenmikroskopie) der im Aminoplast eingelagerten Partikel an Styren-Acrylat-Copolymer beträgt 45 μm .

Beispiel 4

[0082] In einem Innenmischer werden 20 kg eines Melamin-Festharzes (aus Melamin/Formaldehyd 1 : 1,3, Molmasse 920) mit 190 g Azodiisobutyronitril in 500 ml Aceton imprägniert.

[0083] Die Mischung wird mit 0,3 kg/h in einen kontinuierlichen Durchflussmischer dosiert, der bei 35°C mit einem Styren-Stickstoff-Gemisch gespült wird, bei einer Verweilzeit von 35 min mit Styren beladen, in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30, L/D = 30, Temperaturprofil 20/35/70/85/115/115/115/115/115°C überführt und nach einer Verweilzeit von 9 min als modifiziertes pulverförmiges Melamin-Festharz ausgetragen.

[0084] Die IR-Analyse ergibt einen Gehalt des modifizierten Aminoplasts an Styren von 8,4 Masse%. Der mittlere Durchmesser (Rasterelektronenmikroskopie) der im Melaminharz eingelagerten Partikel an Polystyren beträgt 240 μm .

[0085] Die GPC-Analyse zeigt eine Molmassenverteilung mit Maxima bei $M_w = 2810$ und $M_w = 145000$.

Beispiel 5

[0086] In einem Innenmischer werden 20 kg eines Melamin-Festharzes (aus Melamin/Formaldehyd 1 : 1,3, Molmasse 920) mit 190 g Azodiisobutyronitril in 500 ml Aceton imprägniert.

[0087] Die Mischung wird mit 0,25 kg/h in einen kontinuierlichen Durchflussmischer dosiert, der bei 30°C mit einem Butylacrylat-Methylmethacrylat-Stickstoff-Gemisch (Molverhältnis Butylacrylat/Methylmethacrylat 2 : 1) gespült wird, bei einer Verweilzeit von 25 min mit

Butylacrylat und Methylmethacrylat beladen, in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30, L/D = 30, Temperaturprofil 20/35/70/85/115/115/115/115/115°C überführt und nach einer Verweilzeit von 8 min als modifiziertes pulverförmiges Melamin-Festharz ausgetragen.

[0088] Die IR-Analyse ergibt einen Gehalt des modifizierten Aminoplasts an Butylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer von 7,5 Masse%. Der mittlere Durchmesser (Rasterelektronenmikroskopie) der im Melaminharz eingelagerten Partikel an Butylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer beträgt 190 µm.

[0089] Die GPC-Analyse zeigt eine Molmassenverteilung mit Maxima bei $M_w = 2660$ und $M_w = 95000$.

Beispiel 6

[0090] In einem 150 Liter - Rührreaktor mit Rückflussskühler und Hochgeschwindigkeitsdispersator werden 35 kg einer 30% wässrigen Aldehydlösung aus Formaldehyd/Furfurol 9:1, 8 kg Melamin, 2 kg Anilin und 2,5 kg 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin eingetragen, mit Natronlauge auf pH=7,0 eingestellt und bei 80°C unter Rühren innerhalb 35 min kondensiert und durch Sprühtrocknung getrocknet.

[0091] In einem 100 l - Rührreaktor mit Kühler und Bodenablassventil werden zu einer Lösung von 600 ml konzentrierter Salzsäure in 27 l Methanol bei 35°C innerhalb von 75 min 9 kg des hergestellten Aminoplastvorkondensat - Festharzes eingetragen. Nach weiteren 80 min Rühren bei 35°C wird mit methanolischer KOH neutralisiert und nachfolgend im Vacuum bei 300 mbar rd. 21 l Methanol abdestilliert. Der Reaktionsansatz wird mit 6 l Butanol verdünnt, die abgeschiedenen Salze nach 2,5 h über das Bodenablassventil abgezogen und der Reaktionsansatz bei 300 mbar solange eingengt, bis eine Viskosität von rd. 550 Poise bei 30°C erreicht ist, ausgetragen und gebrochen.

[0092] Das verätherte Festharz wird mit 2,2 kg/h in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30 mit Vacuumentgasung, L/D= 42, Temperaturprofil 90/125/150/165/165/165/165/125/115°C, dosiert. In die Zone 3 des Extruders wird mit 360 g/h ein Gemisch aus 500 g Aceton, 220 g Diisobutyl, 180 g Maleinsäureanhydrid und 6 g tert. Butylperbenzoat dosiert, und die Reaktionsmischung entgast und ausgetragen.

[0093] Die IR-Analyse ergibt einen Gehalt des modifizierten Aminoplasts an Diisobutyl von 3,2 Masse% und an Maleinsäureanhydrid von 2,6 Masse%.

[0094] Die GPC-Analyse zeigt eine Molmassenverteilung mit Maxima bei $M_w = 1450$ und $M_w = 76000$.

Beispiel 7

[0095] Das verätherte Festharz aus Formaldehyd/Furfurol 9:1, Melamin, Anilin und 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin nach Beispiel 6 wird mit 2,4 kg/h in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschne-

kenextruder ZSK 30 mit Vacuumentgasung, L/D= 42, Temperaturprofil

90/125/150/165/165/165/165/125/115°C, dosiert. In die Zone 3 des Extruders wird mit 220 g/h eine wässrige Emulsion eines Polyetheracrylats auf Basis Polypropylenoxid (Feststoffgehalt 62 Masse%, Molmasse 4500, endständige Acrylatgruppen), die als Emulgator 2,5 Masse% eines mit Ammoniak modifizierten Maleinsäureanhydrid-Isobuten- α -Methylstyren-Terpolymers (Molverhältnis 2 : 1 : 1,5; Molmassen-Gewichtsmittel Terpolymer rd. 17200, Umsetzungsgrad Anhydridgruppen im Terpolymer 60 Mol%) und als thermisch zerfallenden Radikalbildner 0,4 Masse% tert. Butylperessigsäure enthält, dosiert, und die Reaktionsmischung entgast und ausgetragen.

[0096] Die IR-Analyse ergibt einen Gehalt des modifizierten Aminoplasts an Polypropylenoxid von 5,2 Masse%. Die GPC-Analyse zeigt eine Molmassenverteilung mit Maxima bei $M_w = 4700$ und $M_w = 11200$.

Beispiel 8

[0097] Im beheizbaren Knetter wird eine Mischung aus 3,4 kg gebleichter Sulfitecellulose, 1,1 kg Kreide, 100 g Magnesiumstearat, 50 g Ammoniumperoxidisulfat und 50 g Phthalsäurediisopropylester mit 10 l der Lösung des modifizierten Melaminharzes nach Beispiel 1 (Gehalt an Styren 6,9 Masse% und an Acrylaten von 21,2 Masse%) imprägniert, homogenisiert, bei 80°C getrocknet, ausgetragen und granuliert und die Formmassenpartikel in einer beheizbaren Presse bei einer Werkzeugtemperatur von 165°C und einem Pressdruck von 250 bar zu 4 mm - Platten 100 x 100 mm verarbeitet.

[0098] Ausgefräste Prüfstäbe besitzen folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 27 MPa Biegezugfestigkeit: 77 MPa Biege-E-Modul: 7300 MPa

Schlagzähigkeit: 13,0 kJ/m² Kerbschlagzähigkeit: 4,8 kJ/m²

Beispiel 9

[0099] Zur Herstellung eines Laminats wird mit der Lösung des modifizierten Aminoplasts nach Beispiel 4 (Gehalt an Styren 6,8 Masse% und an Acrylaten 21,1 Masse%), die 0,2% Citronensäure/Phthalsäure 1 : 1 als Härter enthält, ein Dekorpapier (Flächenmasse 80 g/m²) und ein Kraftpapier als Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m²) bei 45°C imprägniert.

[0100] Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchtigkeit von 5,8% besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 58 Masse% und das Kraftpapier einen Harzanteil von 46 Masse%. Nachfolgend wird eine Schicht des imprägnierten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier in einer Collin-Laborpresse mit einem Druck von 90 bar bei 155°C 120 s zusammengepresst.

[0101] Zur Prüfung der Elastizität wurde die Nachver-

formbarkeit des resultierenden Laminats untersucht. Bei Biegung des Laminats um einen auf 160°C aufgeheizten 3 mm Metallhorn trat keine Rissbildung des Laminats auf.

Patentansprüche

1. Modifizierte Aminoplaste zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, **dadurch gekennzeichnet**, dass die modifizierten Aminoplaste aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus

B1) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2 x 10⁴ bis 5 x 10⁷, und/oder

B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1 x 10³ bis 5 x 10⁷,

bestehen, wobei die thermoplastischen Polymere in die Aminoplastvorkondensate feindispers als Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5 bis 500 µm eingelagert sind oder ein homogenes Blend mit den Aminoplastvorkondensaten bilden.

2. Modifizierte Aminoplaste nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die modifizierten Aminoplaste aus 75 bis 90 Masse% Aminoplastvorkondensaten und 25 bis 10 Masse% thermoplastischen Polymeren bestehen und die thermoplastischen Polymere gegebenenfalls partiell mit den Aminoplastvorkondensaten chemisch verknüpft sind.

3. Modifizierte Aminoplaste nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melaminharze Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C₁-C₁₀-Aldehyden mit einem Molverhältnis

Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₁₀-Aldehyden 1 : 1 bis 1 : 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte mit C₁-C₁₀-Alkoholen sind, wobei die Melaminderivate bevorzugt durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl(oxa-C₂-C₄-alkyl)gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, besonders bevorzugt 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin und/oder 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin sind, und die C₁-C₁₀-Aldehyde bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

4. Modifizierte Aminoplaste nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die thermoplastischen Polymere Ethylacrylat-Hydroxyethylmethacrylat-Copolymere mit einem Molverhältnis Ethylacrylat/Hydroxyethylmethacrylat 80 : 20 bis 95 : 5 sind.

5. Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, **dadurch gekennzeichnet**, dass modifizierten Aminoplaste aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus

B1) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2 x 10⁴ bis 5 x 10⁷, und/oder

B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1 x 10³ bis 5 x 10⁷,

nach einem Einstufen-Flüssigphasenverfahren

hergestellt werden, bei dem in Rührreaktoren zu

- a) Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen von Aminoplastvorkondensaten in Wasser oder in Wasser-C₁-C₈-Alkohol-Mischungen 80 : 20 bis 40 : 60 mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 75 Masse%,
- b) Monomere vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon, und/oder
- c) Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 15 bis 70 Masse% an Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 , und
- d) thermisch zerfallende Radikalbildner mit Halbwertszeiten von 10 s bis 50 min bei Temperaturen von 50 bis 95°C oder radikalbildende Redoxsysteme,

dosiert werden, wobei das Verhältnis Aminoplastvorkondensat / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 50 : 50 bis 95 : 5 und das Verhältnis Radikalbildner / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 0,02 : 99,98 bis 5 : 95 beträgt, und die Reaktionsmischung bei 10 bis 150°C, einer Verweilzeit von 10 bis 120 min und einem Druck von 1 bis 12 bar umgesetzt wird, gegebenenfalls zur Abtrennung nicht umgesetzter Monomeranteile einer Entgasung bei 0,1 bis 0,8 bar bei 20 bis 80°C und einer Verweilzeit von 10 bis 50 min unterzogen wird, und entweder zur Verarbeitung aus Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt oder durch Sprühtrocknung getrocknet wird.

6. Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, **dadurch gekennzeichnet, dass** modifizierte Aminoplaste aus

- A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Harnstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und
- B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Poly-

meren aus

- B1) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2×10^4 bis 5×10^7 , und/oder
- B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,

nach einem Zweistufen-Flüssigphasenverfahren hergestellt werden, bei dem in der ersten Verfahrensstufe in Rührreaktoren Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen aus

- a) multifunktionellen C₁-C₃₀-Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Guanidin, Guanidinderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide und/oder Anilin sowie deren Salze,
- b) C₁-C₁₀-Aldehyden,
- c) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon, und/oder
- d) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,

in Wasser oder in Wasser-C₁-C₈-Alkohol-Mischungen 80 : 20 bis 40 : 60, im schwach alkalischen Medium bei pH 8,2 bis pH 9,5, einer Reaktionstemperatur von 50 bis 95°C, einer Verweilzeit von 20 bis 90 min und bei einem Druck von 1 bis 8 bar umgesetzt werden, wobei das Verhältnis multifunktioneller C₁-C₃₀-Aminoverbindungen/C₁-C₁₀-Aldehyde 1 : 1 bis 1 : 6, das Verhältnis der Summe C₁-C₃₀-Aminoverbindungen + C₁-C₁₀-Aldehyde / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 50 : 50 bis 95 : 5 und der Gehalt von

C₁-C₃₀ Aminoverbindungen + C₁-C₁₀-Aldehyde im Reaktionsmedium Wasser bzw. Wasser-C₁-C₈-Alkohol-Mischungen von 30 bis 75 Masse% beträgt, und nachfolgend

in der zweiten Verfahrensstufe nach Neutralisation zu den Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen der gebildeten Aminoplastvorkondensate sowie Monomeren und/oder Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester,

e) thermisch zerfallende Radikalbildner mit Halbwertszeiten von 10 s bis 50 min im Temperaturbereich von 50 bis 95°C oder radikalbildende Redoxsysteme,

dosiert werden, wobei das Verhältnis Radikalbildner/Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 0,05 : 99,95 bis 5 : 95 beträgt, und die Reaktionsmischung bei 10 bis 120°C, einer Verweilzeit von 10 bis 120 min und einem Druck von 1 bis 12 bar umgesetzt wird, gegebenenfalls zur Abtrennung nicht umgesetzter Monomeranteile einer Entgasung bei 0,1 bis 0,8 bar bei 20 bis 80°C und einer Verweilzeit von 10 bis 50 min entweder zur Verarbeitung aus Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt oder durch Sprühtrocknung getrocknet wird.

7. Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, **dadurch gekennzeichnet, dass** modifizierte Aminoplaste aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2×10^4 bis 5×10^7 ,

nach einem Festphasen-Modifizierungsverfahren hergestellt werden, bei dem in kontinuierlichen Mischern in der ersten Prozessstufe

a) Aminoplastvorkondensat-Festharze, die gegebenenfalls

b) thermisch zerfallende Radikalbildner mit Halbwertszeiten von 10 s bis 20 min bei Temperaturen von 50 bis 95°C enthalten,

einer Sorption von

c) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/ oder Vinylpyrrolidon, und

b) gegebenenfalls thermisch zerfallenden Radikalbildnern mit Halbwertszeiten von 10 s bis 20 min bei Temperaturen von 50 bis 95°C

bei einer Sorptionstemperatur von 20 bis 60°C und einer Verweilzeit von 3 min bis 40 min unterzogen werden, wobei das Verhältnis Aminoplastvorkondensat/Monomer 50 : 50 bis 95 : 5 und das Verhältnis Radikalbildner/Monomer 0,05 : 99,95 bis 5 : 95 beträgt,

in der zweiten Prozessstufe die Reaktionsmischung, die Aminoplastvorkondensat, Monomer und thermisch zerfallende Radikalbildner enthält, bei 50 bis 120°C, einer Verweilzeit von 5 bis 40 min und einem Druck von 1 bis 12 bar umgesetzt wird, und gegebenenfalls zur Abtrennung nicht umgesetzter Monomeranteile einer Entgasung bei 0,1 bis 0,8 bar bei 40 bis 120°C und einer Verweilzeit von 5 bis 40 min unterzogen wird.

8. Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität, **dadurch gekennzeichnet, dass** modifizierte Aminoplaste aus

A) 50 bis 95 Masse% Aminoplastvorkondensaten vom Typ Melaminharze, Hamstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit Molmassen von 500 bis 5000, und B) 50 bis 5 Masse% thermoplastischen Polymeren aus

B1) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Viny-

lester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 2×10^4 bis 5×10^7 , und/oder

B2) Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,

nach einem Schmelzmodifizierungsverfahren hergestellt werden, bei dem in kontinuierlichen Knetern Mischungen aus

- a) Aminoplastvorkondensat-Festharzen,
- b) Monomeren vom Typ C₈-C₂₀-Vinylaromaten, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, Amino-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate, C₄-C₁₀-Fluor(meth)acrylate, ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether, C₄-C₁₀-Diene, C₅-C₁₄-Vinylsilane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin und/oder Vinylpyrrolidon, und/oder
- c) Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 15 bis 70 Masse% an Polymeren vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester mit Molmassen-Gewichtsmitteln von 1×10^3 bis 5×10^7 ,
- d) thermisch zerfallenden Radikalbildnern mit Halbwertszeiten von 20 s bis 3 min bei Temperaturen von 150 bis 200°C, und
- e) gegebenenfalls 5 bis 30 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Aminoplastvorkondensate, C₂-C₈ Alkoholen,

in der Schmelze bei Temperaturen von 170 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min geknetet, gegebenenfalls vacuumentgast, ausgetragen und granuliert, oder unter Zusatz von üblichen Härtem durch Formwerkzeuge ausgetragen und zu Halbzeugen bzw. Formstoffen ausgeformt werden, wobei das Verhältnis Aminoplastvorkondensat / Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 50 : 50 bis 95 : 5, und das Verhältnis Radikalbildner/Monomer und/oder Polymere vom Typ Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Polysiloxanacrylate und/oder Polyester 0,05 : 99,95 bis 5 : 95 beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität nach einem oder

mehreren der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als thermisch zerfallende Radikalbildner Peroxide bzw. Hydroperoxide von Melamin-derivaten sowie Acylperoxide, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Peroxycarbonate, Perester, Ketonperoxide, Peroxiketale und/oder Azoverbindungen eingesetzt werden.

10. Verfahren zur Herstellung modifizierter Aminoplaste für die Verarbeitung zu Halbzeugen und Formstoffen verbesserter Elastizität nach einem oder mehreren der Ansprüche 5, 6 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Emulsionen als Emulgatoren 0,05 bis 3 Masse %, bezogen auf die Summe der Masse der Reaktanden, Copolymere aus C₄-C₂₀-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000 eingesetzt werden, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoverether-ten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.



11. Verwendung von modifizierten Aminoplasten nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Pressteilen, Spritzgussteilen, Profilen, Mikrokapseln, Fasern, geschlossenzelligen oder offenzelligen Schaumstoffen, Beschichtungen, Laminaten, Schichtpressstoffen oder imprägnierten flächigen Trägermaterialien, bevorzugt Faserlaminaten oder imprägniertem Papier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)






Modified amino resins for semifinished products and molded bodies having an improved resilience

Patent number: EP1247837
Publication date: 2002-10-09
Inventor: RAETZSCH MANFRED PROF DR (AT); PFEIFFER STEFFEN DR (AT); ARNOLD MANFRED PROF DR (DE)
Applicant: AGROLINZ MELAMIN GMBH (AT)
Classification:
- **international:** C08L61/20; C08L61/28; C08G12/32
- **european:** C08G12/32; C08L61/20; C08L61/28
Application number: EP20020007449 20020330
Priority number(s): DE20011017544 20010407

Also published as:

 EP1247837 (A3)
 DE10117544 (A1)

Cited documents:

 GB1247230
 EP0447999
 GB1296095
 WO0200429
 US4940491
more >>

[Report a data error here](#)

Abstract of EP1247837

A modified aminoplastic for the production of semi-finished and molded products, comprises a 500 micron particle dispersion of 5-50 wt.% thermoplastic polymer in a 50-95 wt.% melamine, urea, cyanamide, dicyandiamide, sulfonamide or guanamine resin precondensate, having a molecular weight of 500-5000. A modified aminoplastic for the production of semi-finished and molded products comprises a 500 microns m particle dispersion comprising: (A) a thermoplastic polymer (5-50 wt.%), comprising the following monomers: (1) 8-20C vinyl aromatics, (meth)acrylic acids, acrylonitrile, 4-21C acrylate, 5-22C methacrylate, amino-1-8C alkyl- or hydroxy-(meth)acrylate, 4-10C fluoro(meth)acrylate, 4-20C dicarboxylic acid anhydrides, 3-20C vinyl esters and ethers, 4-10C dienes, 5-14C vinyl silanes, 6-5C acrylate silanes, vinyl pyridines, vinyl oxazolines, isopropenyl oxazolines and/or vinyl pyrrolidones having a molecular weight of 2×10^4 to 5×10^7 ; and/or (2) polyether acrylates, polyurethane acrylates, polysilyloxyacrylates and/or polyesters having a molecular weight of 1×10^3 - 5×10^7 ; in a (B) a melamine, urea, cyanamide, dicyandiamide, sulfonamide or guanamine resin precondensate having a molecular weight of 500-5000 (50-95 wt.%).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)